






Porous electrode

Patent number: FR2413796
Publication date: 1979-07-27
Inventor:
Applicant: ELECTROCHEM ENERGIECONVERSIE (BE)
Classification:
- international: H01M4/92
- european: H01M4/92; H01M4/96
Application number: FR19780036316 19781226
Priority number(s): NL19770014464 19771228

Also published as:

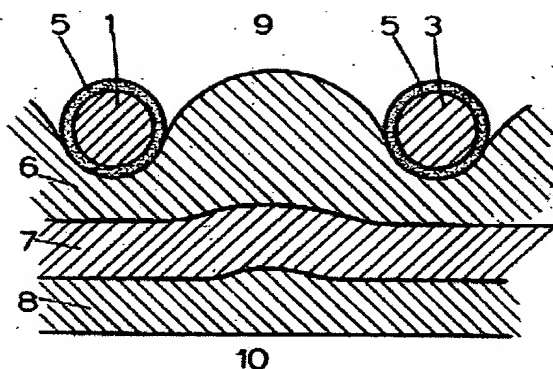
 US4362790 (A1)
 NL7714464 (A)
 LU80727 (A)
 JP54099947 (A)
 GB2012100 (A)

more >>

Abstract not available for FR2413796

Abstract of corresponding document: **US4362790**

The invention relates to a porous electrode comprising at least a porous catalytic layer containing a catalytically active noble-metal, carbon and a polymeric binder and a porous metallic collector is situated on the electrolyte-side of this layer. According to the invention the catalytic layer has a thickness of less than 80 μm and are the noble-metal particles in the layer situated on the surface and/or in the pores of part of the carbon particles, while the rest of the carbon particles contains no noble-metal particles. The invention meets the need of an electrode of the type described with a much lower noble-metal content, while the excellent characteristics as regards efficiency, power density and simplicity of manufacture are retained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 36316

(54)

Electrode poreuse.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²).

H 01 M 4/92.

(22)

Date de dépôt 26 décembre 1978, à 14 h 54 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 28 décembre 1977,
n. 77/14.464 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 27-7-1979.

(71)

Déposant : **ELECTROCHEMISCHE ENERGIECONVERSIE N.V.**, résidant en Belgique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf.**

L'invention concerne une électrode poreuse qui contient du moins une couche catalytique poreuse contenant un métal noble catalytiquement actif tel que décrit ci-dessous, du carbone et un liant polymère ainsi qu'un collecteur métallique poreux qui se trouve du côté électrolyte. Une électrode pareille est connue de la demande de brevet néerlandaise mise à la disposition du public no. 7214900 du 3-11-72.

Les électrodes de ce type peuvent être utilisées en particulier dans les cellules à combustible. Pendant la marche, le combustible pénètre dans les pores de la couche catalytique où il est soumis à une combustion galvanique. L'excitation du courant électrique se fait à travers la couche catalytique intégrale et le courant produit est capturé par un système de collecteur et puis évacué. L'électrode est en contact avec un électrolyte approprié qui ferme le circuit à l'intérieur de la cellule à combustible et permet aussi l'évacuation des produits des réactions d'électrode, qui se réalisent à la cathode et à l'anode.

Un inconvénient de l'électrode connue est la quantité relativement grande de métal noble qui est nécessaire à la fabrication d'une électrode pareille. L'électrode connue contient par exemple $0,4 \text{ mg/cm}^2$ de platine et de palladium, ce qui exclut l'application à grande échelle de l'électrode, compte tenu de la pénurie des métaux nobles. Les problèmes relatifs à la cellule à combustible contenant du métal noble ont été exposés par exemple dans le 'Rapport Elektrochemische Aspecten van de Energievoorziening' de la 'Stichting Nederlands Instituut voor Elektrowarmte en Elektrochemie NIVVEE' datant de 1975, pages 62 et 63. Selon cet article, on pourrait diminuer la quantité de métal noble dans l'électrode, mais ceci entraîne une diminution du rendement et de la densité d'énergie, alors que l'augmentation des frais de fabrication pose un problème.

L'invention comble la lacune d'une électrode pareille possédant une teneur en métal noble fortement réduite tout en conservant les bonnes prestations en ce qui concerne le rendement, la densité d'énergie et la simplicité de fabrication.

Conformément à l'invention, l'électrode poreuse contient du moins une couche catalytique poreuse contenant un métal noble catalytiquement actif, du carbone et un liant polymère ainsi qu'un

collecteur métallique poreux qui se trouve du côté-électrolyte de la couche catalytique poreuse, caractérisée en ce que la couche catalytique possède une épaisseur de moins de 80 μm , et que les particules de métal noble dans la couche se trouvent sur la surface et/ou dans les pores d'une partie des particules de carbone alors que l'autre partie des particules de carbone ne contient pas de particules de métal noble.

L'invention se base sur la découverte que, dans de telles électrodes, les couches catalytiques très minces de 40 μm ou même de 30 μm , qui contiennent en outre une concentration de métal noble considérablement plus basse, peuvent fournir des rendements et des densités d'énergie aussi élevée ou même meilleurs que les couches plus concentrées et plus épaisses de 80 μm ou davantage, qui sont utilisées dans les électrodes connues, à condition que les particules de métal noble soient réparties de manière spécifique sur les particules de carbone. Ainsi, la quantité de métal noble nécessaire peut - la prestation de l'électrode restant la même - être diminuée d'un facteur de 10 ou plus. Un autre avantage de l'électrode selon l'invention est la conduction ionique considérablement améliorée pendant la marche.

Il faut signaler que les électrodes, dans lesquelles une partie des particules de carbone présentes contient des particules de métal noble alors que l'autre partie n'en contient pas, sont connues en soi. Alors, on utilise, outre le métal noble sur charbon servant de catalyseur, encore d'autre charbon pour améliorer la conduction électronique (Brevet des Etats-Unis no. 3.306.779 du 1-7-65 et brevet français no. 2.344.969 du 16-3-76). Toutefois, on n'a pas découvert plus tôt qu'en appliquant cette mesure dans des électrodes telles que citées ci-dessus, on peut utiliser des couches catalytiques beaucoup plus minces et, en outre, des concentrations considérablement plus basses de métal noble sans nuire aux prestations, alors qu'on peut atteindre également une conduction ionique nettement améliorée pendant la marche.

La notion métal noble est appliquée ici dans un sens plus large et elle comprend des éléments tels que le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium, l'argent et l'or ainsi que des mélanges de deux ou de plus de deux des éléments de ce type.

Comme métal noble dans l'électrode poreuse selon l'invention conviennent en particulier le platine et le palladium ou un mélange de ceux-ci.

La couche catalytiquement active dans l'électrode selon 5 l'invention peut être mince en particulier pour une anode, surtout pour une électrode à hydrogène appliquée dans une cellule à combustible qui brûle l'hydrogène. La couche catalytiquement active a alors de préférence une épaisseur de tout au plus 60 μ m.

Le métal catalytiquement actif se trouve alors sous 10 forme de particules sur et/ou dans une partie des particules de carbone. Une chose essentielle de l'invention est que pas toutes les particules de carbone contiennent des particules de métal. De préférence, 10 - 90 % en poids de particules de carbone contiennent du métal catalytiquement actif. Toutefois, il se peut bien 15 que les particules de métal ne soient pas réparties uniformément sur les particules de carbone contenant des particules de métal. Par exemple, une partie des particules de carbone peut avoir une concentration relativement élevée de particules de carbone et une autre partie une basse concentration de ces particules. 20 L'espèce de carbone dans les particules de carbone contenant du métal catalytiquement actif peut s'écarter de l'espèce de carbone dans les autres particules de carbone.

Comme liant polymère convient chaque résine appropriée, en particulier une résine artificielle apolaire. Plusieurs résines 25 sont connues à ce sujet, par exemple, polyéthylène, chlorure de polyvinyle et en particulier polytétrafluoréthylène. Celui-ci a la préférence.

La porosité de la couche catalytique peut être la même sur toute l'épaisseur de la couche poreuse mais elle peut aussi 30 augmenter ou diminuer dans le sens de l'épaisseur soit régulièrement soit par bonds.

L'électrode contient un collecteur métallique poreux qui, dans la pratique, est composé par exemple d'une toile métallique avec une épaisseur de fil d'environ 150 μ m et une 35 ouverture de maille d'environ 700 μ m ou une plaque métallique perforée en conséquence. On peut utiliser aussi du métal déployé. La toile métallique du collecteur peut être fabriquée de chaque matériau approprié, par exemple nickel ou acier. Le matériau du

collecteur peut être entouré d'une couche de couverture attachée directement sur lui et fabriquée d'une résine à conductibilité électrique ou d'un mélange de résine et de matériau à conductibilité électrique, par exemple carbone, pour éviter la corrosion du collecteur.

Pour un bon fonctionnement de l'électrode il est important que le collecteur se trouve du côté-électrolyte de la couche catalytique. Ceci présente aussi des avantages pour la fabrication de l'électrode.

10 Les électrodes selon l'invention peuvent être préparées de toute manière appropriée. On peut mélanger, par exemple, du charbon en poudre avec de la poudre du métal catalytiquement actif sur du charbon et du polytétrafluoréthylène en poudre et éventuellement un formateur de pores, et comprimer ensuite l'en-
15 semble à une température augmentée en formant une électrode, par exemple dans un moule approprié, après quoi le formateur de pores peut être extrait par lessivage, par exemple à l'aide d'eau chaude. Comme formateur de pores, on peut utiliser des sel solubles tels que sulfate de sodium, carbonate de sodium, carbonate d'ammo-
20 nium et pareils.

Il est avantageux de préparer d'abord séparément la couche catalytique et le collecteur et de presser ensuite le collecteur du côté-électrolyte, du moins partiellement dans l'ensemble de couches obtenu. On obtient ainsi une électrode très
25 solide qui a de bonnes propriétés de porosité. Il est également possible de former la couche catalytique in situ, moyennant précipitation sur le collecteur.

Dans les électrodes selon l'invention, une couche imperméable au liquide mais perméable au gaz se joint à la couche
30 contenant du catalyseur, qui est suffisamment poreuse pour faire passer le gaz et le liquide. Pendant la marche, la couche perméable au gaz et au liquide est en contact avec l'électrolyte, par exemple une solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium ou bien une solution d'acide fosforique, alors que la
35 couche perméable au gaz est en contact avec le gaz. Pour l'anode, le gaz comprend le combustible gazeux, par exemple de l'hydrogène. Pour la cathode, le gaz comprend l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, par exemple de l'air.

Exemple et expérimentations de comparaison

Cet exemple illustre l'application de l'invention pour une électrode à diffusion de gaz. Voir les figures schématiques 1 et 2.

5 La figure 1 est une vue d'en haut d'une partie de l'électrode. La figure 2 est une représentation d'une coupe perpendiculaire sur la surface de l'électrode. Les mêmes chiffres indiquent les mêmes éléments.

Les fils de nickel ou d'acier 1, 2, 3 et 4 constituent
10 une partie de la toile du collecteur. Au lieu de gaze métallique, on peut utiliser aussi une plaque perforée de nickel ou d'acier, dit métal déployé. L'épaisseur des fils est de 150 μ m environ et la porosité de la toile du collecteur est de 50 % environ.

Par porosité on entend ici et par la suite le rapport
15 entre le volume occupé par les pores ou bien le volume non occupé par le matériau intéressé d'une part, et le volume total de la couche concernée d'autre part.

Les fils du collecteur sont entourés d'une couche de
couverture 5 qui se compose d'un vernis isolant blanc Elastolux
20 de la firme Tollens (une résine époxy) contenant 50 % en poids (calculé par rapport à la résine plus graphite) de particules de graphite. L'épaisseur de la couche 5 est de 15 μ m.

Les fils de collecteur munis de la couche de couverture
sont logés dans une couche composée poreuse qui est composée des
25 couches 6, 7 et 8. L'électrode étant en marche, la phase d'électrolyte se trouve en 9. Il va sans dire qu'un peu d'électrolyte a alors pénétré dans les pores de l'électrode. Ensuite, l'électrode étant en marche, la phase gazeuse se trouve en 10. Dans cet exemple, on utilise un mélange de gaz contenant de l'oxygène
30 moléculaire, à savoir l'air. La couche 6 est composée d'un mélange de 90 % en poids de carbone et 10 % en poids de polytétrafluoréthylène. La teneur en polytétrafluoréthylène peut varier, mais elle est de préférence de 8 à 15 % en poids. La couche 6 a une épaisseur d'environ 40 μ m, mais cette épaisseur est naturelle-
35 ment plus faible aux environs des fils de collecteur 1 et 3. La porosité de la couche 6 est de 30 %, abstraction faite des micropores qui se trouvent dans les particules de carbone et qui n'ont pas d'importance pour le fonctionnement de l'électrode. De préférence, cette porosité se situe entre 25 et 35 %. L'ouverture des

pores est de 1 à 10 μ m. La porosité est fonction de la grosseur des particules de la poudre de carbone et de la poudre de polytétrahydrofluoréthylène dont on fabrique la couche ainsi que de la pression appliquée pour la préparation de l'électrode. La même
5 chose s'applique aux porosités des couches encore à nommer 7 et 8.

La couche 7 est la couche catalytique et elle a une épaisseur de 40 μ m. Elle se compose d'un mélange de particules de carbone sans platine, de particules de carbone contenant 5 % en poids de platine et de polytétrahydrofluoréthylène. La teneur en
10 polytétrahydrofluoréthylène se situe de préférence entre 15 et 30 % en poids et dans cet exemple elle est de 21 % en poids. La porosité est de 20 %, de préférence toujours entre 20 et 25 %. Les particules de carbone sans platine constituent 7 à 75 % en poids de la couche 7, dans le présent exemple 63 % en poids. La teneur
15 en platine est de 27 μ g/cm².

La couche 8 a une épaisseur moyenne de 180 μ m et se compose entièrement de polytétrahydrofluoréthylène. La porosité moyenne est de 50 % et l'ouverture des pores se situe, tout comme pour les couches 6 et 7, entre 1 et 10 μ m.

20 Deux d'électrodes pareilles ont été utilisées comme électrode à hydrogène respectivement comme électrode à air dans une cellule à combustible-hydrogène-air. Comme électrolyte, on utilise une solution aqueuse 6,6 N d'hydroxyde de sodium. La cellule à combustible fonctionnait à une pression de 1 atm. et à
25 une température de 65 °C. La courbe courant-tension est reproduite à la figure 3, graphique A. Comme la figure 3 prouve, le rendement et la densité d'énergie étaient encore meilleurs que ceux d'une cellule à combustible contenant d'ailleurs des électrodes pareilles avec une épaisseur de la couche 7 de 120 μ m et avec
30 une quantité de platine uniformément réparti de 400 μ g/cm² (graphique B). Une cellule à combustible contenant des électrodes pareilles, dans lesquelles la couche 7 a une épaisseur de 40 μ m alors qu'une quantité de 27 μ g/cm² de platine est uniformément répartie, a donné la courbe courant-tension telle que le graphique
35 C à la figure 3. Cette courbe indique un comportement considérablement plus mauvais de la cellule à combustible.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Electrode poreuse qui contient du moins une couche catalytique poreuse contenant un métal noble catalytiquement actif, du carbone et un liant polymère ainsi qu'un collecteur métallique poreux se trouvant du côté-électrolyte de la couche catalytique poreuse, caractérisée en ce que la couche catalytique a une épaisseur de moins de 80 μ m et que les particules de métal noble dans la couche se trouvent sur la surface et/ou dans les pores d'une partie des particules de carbone alors que l'autre partie des particules de carbone ne contient pas de particules de métal noble.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal catalytiquement actif est du platine, du palladium ou un mélange de ceux-ci.
3. Electrode selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que 10-90 % en poids des particules de carbone contiennent du métal catalytiquement actif.
4. Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'électrode est une anode.
5. Electrode selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'électrode est une électrode à hydrogène pour une cellule à combustible brûlant l'hydrogène.
6. Electrode selon l'une des revendications 4 à 5, caractérisée en ce que la couche catalytique a une épaisseur de tout au plus 40 μ m.
7. Electrode selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le liant polymère est une résine artificielle apolaire.
8. Electrode selon la revendication 7, caractérisée en ce que le liant polymère est du polytétrafluoréthylène.
9. Cellule électrochimique contenant une ou plusieurs électrodes obtenues par la mise en oeuvre de l'une des revendications ci-dessus.

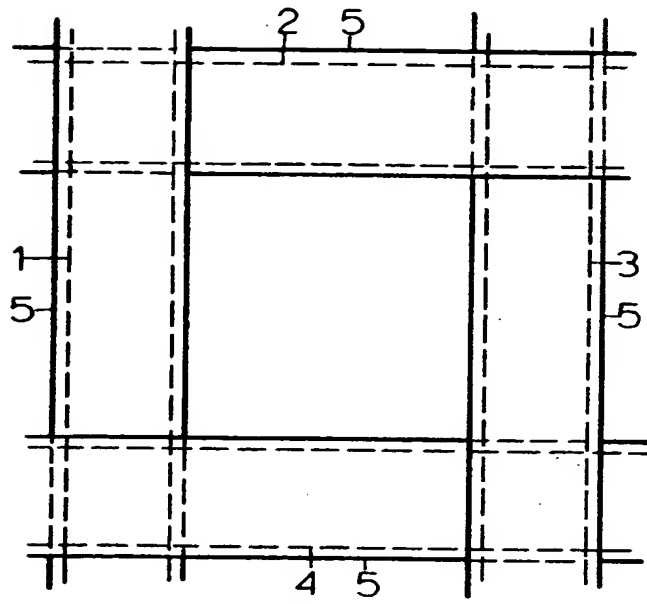


FIG. 1

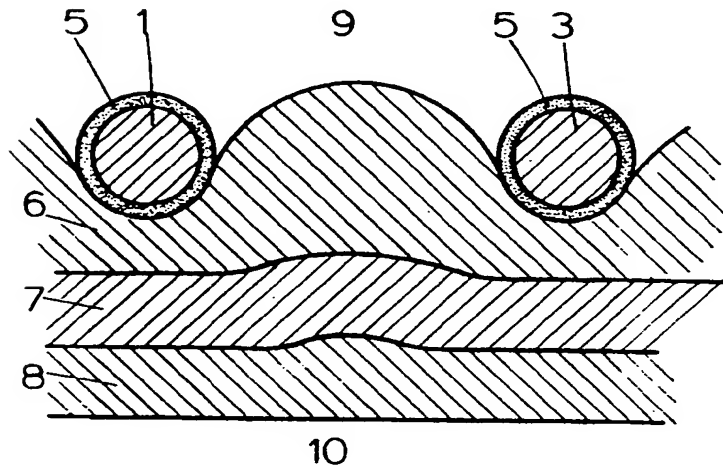


FIG. 2

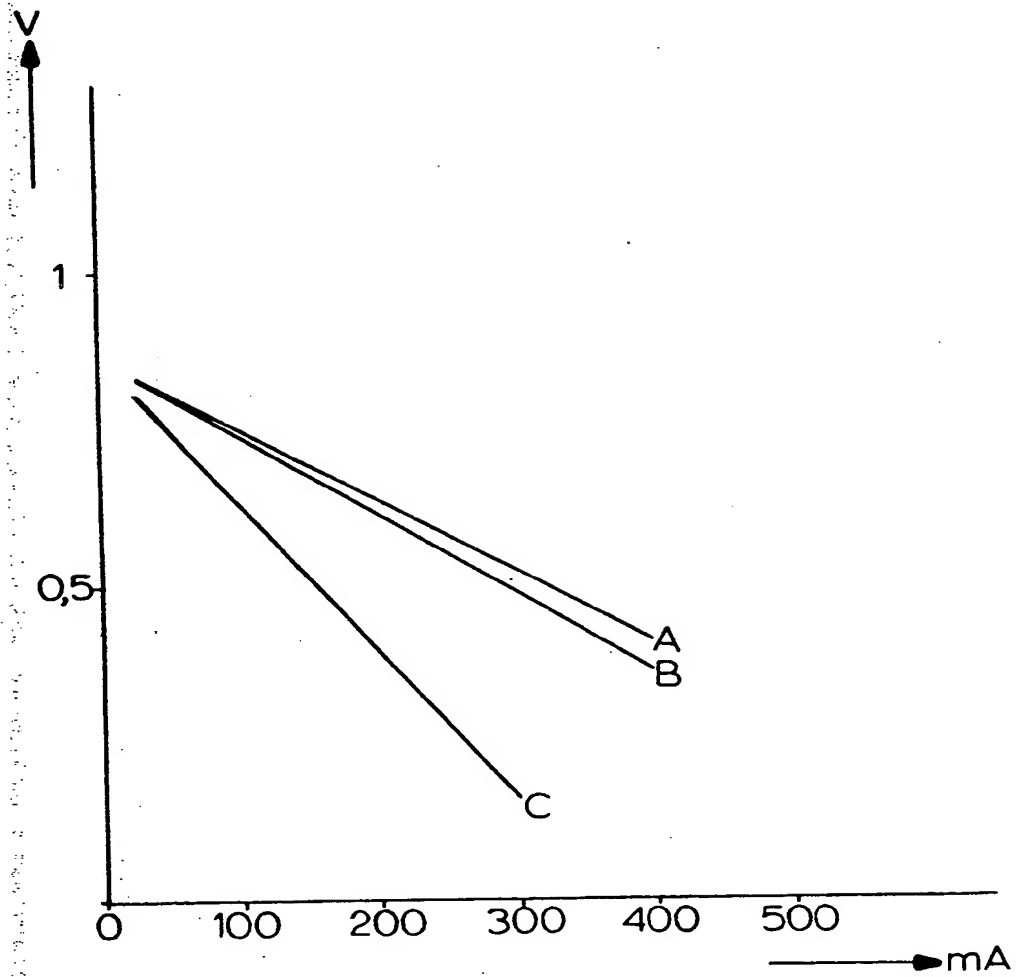


FIG.3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)